# **ACRYLIC RESIN PLASTISOL COMPOSITION**

Patent number:

JP8165398

**Publication date:** 

1996-06-25

Inventor:

SHIMADA MAKOTO; SENO MASAO; INOUE

**MASAHIRO** 

Applicant:

KOBAYASHI KK

Classification:

- international:

C08K5/521; C08L33/12; C08L33/14; C08L63/00;

C08K5/00; C08L33/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08L33/12; C08K5/521; C08L33/14; C08L63/00

- european:

Application number: JP19940333652 19941216 Priority number(s): JP19940333652 19941216

Report a data error here

#### Abstract of JP8165398

PURPOSE: To prepare an acrylic resin plastisol which enables the hardness of a product to be adjusted and has excellent viscosity stability by incorporating an acrylic copolymer resin, a plasticizer, and an acrylic monomer. CONSTITUTION: This plastisol compsn. comprises an acrylic copolymer resin, a plasticizer, and an acrylic monomer. The acrylic copolymer resin is pref. a copolymer of methyl methacrylate with an epoxy-contg. acrylate. The plasticizer is pref. a phosphoric ester plasticizer, particularly pref. a triaryl phosphate plasticizer. The acrylic monomer is at least one member selected from monoacrylates, diacrylates, and triacrylates.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

0726862214

PN=JP 8165398 ?t/5/11/5/1 DIALOG(R) File 352: Derwent WP1 (c) 2006 Thomson Derwent, All rts. reserv. 010853325 WPI Acc No: 1996-350278/199635 XRAM Acc No: C96-110682 polyAcrylic resin plastisol compsn. of min. viscosity change in storage comprising poly (meth) acrylic copolymer(s), plasticiser(s) polyand (meth) acrylic monomer (s). Patent Assignee: KOBAYASHI KK (KOBA-N) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Patent No Kind Date: Applicat No Kind Date JP 8165398 19960625 JP 94333652 Α 19941216 199635 B Α

Priority Applications (No Type Date): JP 94333652 A 19941216 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 8165398 8 CO8L-033/12 Α

Abstract (Basic): JP 8165398 A

A (meth)acrylic resin plastisol compsn. (1) comprises (A) (meth)acrylic copolymer(s); (B) plasticiser(s); and (C) (meth)acrylic monomer(s).

(I) is prepd. by blending (A) 100 pts. wt., (B) 30-200 pts. wt. (pref. 80-150 pts. wt.), (C), filler 20-300 pts. wt., thixotrope approx. 5 pts. wt., nonionic surfactant 2-4 pts. wt. and opt. additive(s) (stabiliser, diluent etc.).

USE - Used as a vinyl chloride resin plastisol substit.

ADVANTAGE - (1) gives cured prod. of good mechanical properties and transparency. Hardness of the cured prod of (1) can be controlled by varying compsn. (1) has good storability and min change of viscosity is observed in storage.

Dwg. 0/0 Title Terms: POLYACRYLIC; RESIN; PLASTISOL; COMPOSITION; MINIMUM; VISCOSITY; CHANGE; STORAGE; COMPRISE; METHO; POLYACRYLIC; COPOLYMER; PLASTICISED; METHO; POLYACRYLIC; MONOMER

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): CO8L-033/12 International Patent Class (Additional): CO8K-005/521; CO8L-033/14;

CO8L-063/00

File Segment: CPI

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

東京都葛飾区東立石 3 -15-14 株式会社

東京都葛飾区東立石 3-15-14 株式会社

(外2名)

コパヤシ葛飾工場内

コパヤシ葛飾工場内

特開平8-165398

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> |          | 識別記号         | 庁内整理番号 | FI   |         |               | ;                  | 技術表  | 示箇所  |
|---------------------------|----------|--------------|--------|--|---------|---------------|--------------------|------|------|
| C08L                      | 33/12    | LJF          |        |  |         |               |                    |      |      |
| C08K                      | 5/521    | NLB          |        |  |         |               |                    |      |      |
| C08L                      | 33/14    | LHV          |        |  |         | •             |                    |      |      |
|                           | 63/00    | NHW          |        |  |         |               |                    |      |      |
|                           |          |              |        | 審查請求   | 未請求     | 請求項の数 5       | FD                 | (全 8 | 8 頁) |
| (21)出願番号                  | <b>号</b> | 特顏平6-333652  |        | (71) 出願人   | 5911616 | :23<br>:±コパヤシ |                    |      |      |
| (?2)出願日                   | osa nami | 平成6年(1994)12 | 月16日   | The same of the constitution of the constituti | 東京都台    | 中区浅草橋3        | 「目264              | 65号  |      |
|                           |          |              | •      | (72)発明者  | 島田      |               |                    |      |      |
| in the second             | . 2      | • • •        |        | * * * * * *  | 東京都     | 6節区東立石3-      | -15 <del>-</del> 1 | 4 株式 | t会社· |
|                           |          |              |        |  | コバヤミ    | ン葛飾工場内        |                    |      |      |

(72)発明者 勢能 正男

(72)発明者 井上 雅博

(74)代理人 弁理士 佐藤 辰男

# (54)【発明の名称】 アクリル樹脂系プラスチゾル組成物

# (57)【要約】

【目的】 新規なアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を 提供する。

【構成】 本発明のプラスチゾルはアクリル共重合樹脂、可塑剤およびアクリル系モノマーからなる。このようなプラスチゾルは製品硬度の調整が可能であり、経日粘度が安定である。

【効果】 従来汎用されている塩化ビニル系プラスチゾルの代替可能であって、塩化ビニル樹脂の固有の欠点である塩素に基づく公害問題等を解決できる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル共重合樹脂、可塑剤およびアクリル系モノマーからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物。

【請求項2】 アクリル共重合樹脂がメチルメタクリレートとエポキシ基含有アクリレートとの共重合体である 請求項1記載の組成物。

【請求項3】 可塑剤が燐酸エステル系可塑剤である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 燐酸系可塑剤がトリアリールホスフェー 10 ト系可塑剤である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 アクリル系モノマーがモノ、ジアクリレートおよびトリアクリレートである請求項1記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

- 【産業上の利用分野】本発明は、アクリル樹脂系プラスチゲル組成物、更に詳しくは塩化ビニル樹脂系プラスチゾルに代替可能な製品硬度の調整が可能なプラスチゾル組成物に関するものである。

[0002]

【従来技術】従来、微粒高分子を可塑剤に分散したブラスチゾルは塩化ビニル樹脂系ブラスチゾルが唯一、工業化されているものである。しかしながら塩化ビニル樹脂は化学構造上、塩素が含有しており燃焼時の塩酸ガス、ダイオキシンなどの発生による公害問題あるいは自動車産業界における軽量化(省エネルギー化)、リサイクル化などによる社会の塩ビ離れ現象が見られる。このような環境下、塩化ビニルペースト樹脂以外の微粒高分子素材によるブラスチゾル化の試みは過去に幾多の研究がなるこれできた。

【発明が解決しようとする課題】このようななかで、アクリル樹脂に可塑剤として有効な有機流体成分中に分散させたプラスチゾルが提案(特公昭55-16177号)され、一部実用化されている。しかしながら、既存の塩化ビニル樹脂ペーストに比較して以下のような問題点が明らかになった。

【0005】(1) ペースト状となる最少可塑剤量

(制限流体流動点)が樹脂100部に対してほぼ80部以上であり、塩化ビニルベースト樹脂より多く、また有効な希釈剤が無く、半硬質~硬質製品が得られない。

2

(2) 塩化ビニル系プラスチゾルに用いられる既存の 可塑剤では、殆んどのものが使用出来ず著しい経日増 粘、沈降分離、加熱処理後の製品のブリードの発生など が観察される。また、使用可能な可塑剤の統系的な研究 がなされていないなどの問題点が有った。

[0006]

【発明が解決するための手段】そこで本発明者らは、従来の欠点を少しでも改良し各種条件下、例えば各種配合剤の使用が出来、粘度安定性が良く、しかも製品の硬度が自在に調整可能なプラスチゾル組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、(1) アクリル共重合樹脂

[0007]

【発明の構成】すなわち、本発明は、アクリル共重合樹 脂、可塑剤およびアクリル系モノマーからなるプラスチ ゾル組成物に関する。本発明の樹脂成分であるアクリル 共重合樹脂とは低級アルキルアクリレートまたは低級ア ルキルメタクリレートとエポキシ基含有アクリレートま たはエポキシ基含有メタクリレートとの共重合体であ る。したがって、本発明にいうアクリレート共重合樹脂 またはアクリレートなる語はメタクリレート共重合樹脂 またはメタクリレートを含めた意味である。アクリレー ト共重合体を形成する低級アルキルアクリレートとして はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルアクリレートであって、好ましく はメチルメタクリレートである。しかし必要により少量 のトリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチ ロールプロパントリメダクリレートのようなジアクリレ ートまたはトリアクリレートを含有することを妨げるも のではない。

【0008】本発明のアクリル共重合樹脂は、アルキルアクリレートとエポキシ基含有アクリレートとの乳化重合によって製造された粒径5μm以下、特に0.05~3μmのものが好ましい。このような共重合樹脂は商業的に入手可能であって、例えば日本ゼオン株式会社製のF-301はゲル分80%、Tg100°C、平均粒径約1μmで本発明に用いるのに好適である。本発明においては通常の乳化重合、乳懸濁重合などによって製造された塩化ビニル重合体また共重合体、ないしは通常の懸濁重台によって製造された粒径の大きな塩化ビニル重合体をプラスチゾルの粘度、流動性、加工性などに悪影響を及ぼさない範囲で併用しても差支えない。。これらの

50 具体例としては、G-121、G-28、G-135

J、G-51、G-103ZX (日本ゼオン製)、PX -QHK、PX-QHS、PX-NJ、EX-M(住友 化学製)、PSH-10、PSH-27T、PCH-1 2、PBM-B1 (鐘ヶ淵化学製) などが挙げられる。 【0009】本発明で使用される可塑剤としてはアクリ ル樹脂プラスチゾルにおいて使用されているいかなるも のでもよく、ジメトキシエチルフタレート (DME P)、ジブチルフタレート(DBP)あるいはジオクチ ルフタレート(DOP)がその例として挙げられる。し かし、本発明においては、燐酸エステル系可塑剤、特に トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェー ト、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフ ェニルホスフェートのようなトリアリールホスフェート 系の可塑剤が好ましい。オクチルジフェニルホスフェー ト、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェー トニトリズトキシエチルホスフェートなどは、アクリル 共重合樹脂との溶媒和が劣りプラスチゾル製造直後に沈 降分離が観察された。また、トリスジクロロブロビルホー スフェートは溶媒和が強く、増粘となる傾向が見られ る。しかしこれら可塑剤も使用量を調節する等により充 20 分使用可能である。

【0010】前述したようなアクリル共重合樹脂と可塑 剤とからなるプラスチゾルにおいて、本発明者はアクリ ル系モノマーがプラスチゾル製造時には流動化に寄与 し、したがって可塑剤の使用量を減じてもプラスチゾル の製造が可能であることを見出した。可塑剤の使用量 は、固形分濃度、流動性などによって変更されるが、従 来は液体の可塑剤を使用した場合、アクリル共重合樹脂 100重量部に対して、80~200重量部、好ましく は80~150重量部の範囲であり、80重量部未満で 30 は、流動が発現せずまた、150重量部を越えるとプラ\*

\* スチゾル中のアクリル共重台樹脂の沈降分離が顕著とな り、更に、製品のブロッキング、ブリードが生じ易くな

【0011】ところが本発明にしたがって、アクリル系 モノマーを使用すると可塑剤量が80重量部以下でもプ ラスチゾルの製造が可能である。更に加熱硬化触媒であ る有機過酸化物の添加無しにアクリル系モノマーの添加 量によって、製品硬度が自由に調整出来ることである。 この意味でアクリル系モノマーは1種の硬度調整剤とい 10 うことができる。このようなアクリル系モノマーの具体 例として、モノアクリレートとしては一般式:  $CH_1 = CH - CO - (OCH_1 - CH_2)_n - O - R$ (但し、R:C<sub>6</sub>H,またはCH<sub>3</sub>基、 $n=1\sim9$ )で表 わされる、フェノキシボリエチレングリコールアクリレ ート、メトキシボリエチレングリコールアクリレート、 乃至8-アクリロイルオキシエチルハイドロジエンサク シネート、ラウリルアクリレートなどである。モノメタ プリレートとしては、例えばボーヌダクリロイルオキシ エチルハイドロジエンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどである。ジアク リレートとしては、例えば一般式  $CH_2 = CH - COO(CH_2 - CH_2O)_nOC - CH = C$ 

> (但し、 $n=4\sim12$ ) で表わされるボリエチレングリ コールジアクリレート、乃至2,2-ビス〔4-(アク リロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒド ロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロバ ンなどである。ジメタクリレートとしては、例えば、一 般式

【化1】

$$CH_{2} = C - CO - (OCH_{2}CH_{2})_{m} - O - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - OC - C = CH_{2}$$

$$CH_{3} = C - CO - (OCH_{2}CH_{2})_{m} - O - (CH_{2}CH_{2}O)_{n} - OC - C = CH_{2}$$

$$CH_{3} = CH_{3} = CH_{3}$$

(但し、 $\overline{m} + \overline{n} = 2.6 \sim 30$ )

で表わされる、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ ポリエトキシ) フェニル] プロパン、乃至ポリプロピレ ングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1,3 ジメタクリロキシブロバンなどである。トリエステルと しては、例えばトリメチロールプロバントリメタクリレ ート、トリメチロールプロバントリアクリレート、テト ラメチロールメタントリアクリレートなどであり、これ らの1種または2種以上を混合して、所望の製品硬度に 台った添加量を決定し使用する。一般的な傾向として、 アクリル系モノマーの添加量が増えるに従い(可塑剤量 が減るに従い) 製品硬度が向上する。また、ジメタクリ レートにおいては、エチレングリコールユニットのG数 が小さいほど製品硬度は向上し、引張強度も向上する。

【0012】本発明に係わるアクリル樹脂系プラスチゾ ル組成物は上記のアクリル共重合樹脂、可塑剤、および 40 アクリル系モノマーから構成され、また必要に応じて塩 化ビニルベースト加工で使用される通常の添加剤、例え ば充填剤、チキソトロピック剤、界面活性剤、難燃剤、 発泡剤、帯電防止剤、顔料などを適宜配合しても良い。 これらのうち充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、 タルク、クレイ、シリカ、チタン白、硫酸バリウムなど の無機系充填剤および、セルロース粉、粉末ゴムなどの 有機充填剤を挙げることが出来る。充填剤の使用量は、 プラスチゾルの所望する流動性、加工性、コスト、物性 強度などによって適宜選択されアクリル共重台樹脂10 50 0重量部に対して350重量部以下、好ましい範囲は2

(4)

0~300重量部である。300重量部を越えると流動性、加工性、物性強度が悪くなる傾向となる。

【0013】チキソトロピック剤は、ゲル化剤または、タレ防止剤ともいわれブラスチゾル成型時の粘性調整剤であり、例えばステアリン酸アルミニウムのような金属石鹸類、極微細炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、シリカエアロゲル、有機アミン処理ベントナイト、硬化ヒマシ油タイプなどが挙げられる。チキソトロピック剤の添加量は、プラスチゾルのチキソトロピック性と加工性とのバランスで決定され、固形分濃度にて概ね5重量部以下が好ましい範囲である。5重量部を越えると粘稠となり加工性を損なう傾向となる。

【0014】界面活性剤は、プラスチゾルの減粘、帯電 防止等の目的として必要に応じて添加できる。このよう な目的にはノニオン系界面活性剤が有効であり、例えば ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチ (レンアルキルアリルエーテル。ポリオキシエモレンアル)。 キルアミンなどのポリオキシエチレン誘導体、多価アル コール脂肪酸エステル系などが好ましい。これら、ノニ オン系界面活性剤は、殊に常温で液状のものが望まし く、添加量としてはアクリル共重合樹脂100重量部に 対して、1~6重量部好ましくは2~4重量部の範囲で ある。6重量部を越えるとプラスチゾルの吸湿が著しく なり、製品中の気泡の発生、ブリード現象が生じ易くな る。本発明のアクリル樹脂系プラスチゾルは、塩化ビニ ル樹脂系プラスチゾルと比較し著しく熱安定性が優れて いる。この違いは重合体の化学構造に基因するものであ りアクリル共重合樹脂には、塩化ビニル樹脂に見られる ような脱塩酸によるポリエン構造化に伴なう酸化劣化~ 変色に至る、不安定要素が無いためである。

【0015】尚、用途、物性などによっては塩化ビニル 重合体と混合することができる。この場合、塩化ビニル 樹脂の熱的不安定要素を既存の熱安定剤で補うことにな る。具体的な例として、有機錫化合物系(ジブチル錫マ レート、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫マレート・ ラウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジオクチル錫メ ルカプチド)、有機酸液状複合体系(バリウムー亜鉛、 マグネシウムー亜鉛、カドミウムーバリウムー亜鉛)無 機酸塩類系(二塩基性亜燐酸鉛、三塩基性硫酸鉛)エボ キシ系(エポキシ化大豆油、エポキシ化トール油、シク ロヘキセンオキシド誘導体)などが挙げられる。熱安定 剤の使用量は、製品に不具合を生じない範囲で適宜選択 され、通常、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、1 ~5重量部程度である。1重量部未満では熱安定剤とし ての効果が少なく、一方5重量部を越えると製品表面に ブリード乃至ブルームの発生が観られ好ましくない。ま た、通常塩化ビニルペースト加工に使用されている希釈 剤(ミネラルターペン、テキサノールイソブチレート、 ドデシルベンゼン、n-パラフィン)は、本発明のプラ

加量の増加に伴ない、プラスチゾルの分離、加熱処理後の製品表面のブリードが著しくなる。

6

【0016】本発明のプラスチゾルは、アクリル系重合体の特性である耐候性、透明性、熱安定性が著しく優れていることであり、これらの特性を生かした応用例として、例えば、耐候性を生かした電線被覆材、橋梁用ボルト被覆材、耐候性、透明性を生かした家屋、自動車などのガラスの代替、熱安定性を生かした高温液送用配管被覆材などが期待される。また、製品の加工方法としては、スラッシュ、ディッピング、ローテーショナル、キャスト、ストランドコーティング、スプレッドコーティングなど従来の塩化ビニルペーストの成型加工方法が採

【0017】次に、実施例および比較例を挙げて本発明 をより具体的に説明する。

実施例および比較例

用される。

#### (1) プラスチゾルの調製法

20 表 1、3、5、6 に示す各成分の相当量(重量部)を擂 潰機(石川式)で混練し、次いで、760 mmHg×20分 の条件で減圧撹拌脱泡し、プラスチゾルを調製した。

(2) 物性測定用シートの作成法

ガラス板上にプラスチゾルを約1mm厚にキャストし、熱 風循環式乾燥炉にて180  $\mathbb{C} \times 10$ 分の条件で加熱処理を施した。

【0018】各資料の物性の測定方法は次のとおりである。

# (3) 粘度測定法

TOKIMEC.INC 製 DIGITAL VISCOMETER を使用し、20℃×55%R Hの雰囲気中における経日見掛粘度を測定した。同時にプラスチゾルの液分離状態を目視にて観察した。なお表2においては、BM型4号ローターを使用し、12rpmの見掛粘度(C.P.S)を、表4、5および表6においてはBM型3号ローターを使用し、12rpmの見掛粘度(C.P.S)を記載した。またAIは経日粘度変化率であって、表2では16日/0日、表4では14日/0日そして表5では15日/0日の値である。【0019】(4) 引張強度、伸び率、の測定法
 JIS.K-6301に準拠した。但し、上記(3)で得られたシートを2号ダンベルにて打抜き、20℃×55%R Hの雰囲気中に一昼夜放置後測定を開始した。引張速度=200mm/min

【0020】(5) 硬度の測定法

J I S. K -630 ] に準拠した。但し、上記(3)で得られたシートを20 ℃×55 % R H の雰囲気中に一昼夜放置後測定を開始した(測定開始5 秒後の数値を読み取る)。

#### (6) ブリードの観察

スチゾルに対して減粘効果は有るが、殆んどのものが添 50 上記(3)で得られたシートを、30℃の熱風循環式乾

燥炉に放置し、7日後のブリード発生状態を触手観察し \*【0021】

た。

\* 【表]]

|               |     |     | 実   | ħ   | 框   | 例   |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|               | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
| F-301 (1)     | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CDP (2)       | 125 |     |     |     |     |     |     |     |
| XDP (S)       |     | 125 |     |     |     |     |     | ·   |
| レオフォス #65 (4) |     |     | 125 |     |     |     |     |     |
| TCP (8)       |     |     |     | 125 |     |     |     |     |
| DBP (8)       |     |     |     |     | 125 |     |     |     |
| DOP (7)       |     |     |     |     |     | 125 |     |     |
| DAL (8)       |     |     |     |     |     |     | 125 |     |
| PN-150 (a)    |     |     |     |     |     |     |     | 125 |

(注)(1)メチルメタクリレートとエポキシ基含有アクリ レートの共**重合体(日本ゼオン)** 

- (2) クレジルジフェニルホスフェート(大八化学)
- (3) キシレニルジフェニルホスフェート(大八化学)
- (4) トリアリルホスフェート(味の素)
- (5) トリクレジルホスフェート(大八化学)
- (6) ジプチルフタレート(積水化学)
- (7) ジオクチルフタレート(積水化学)
- (8) ジウンデシルフタレート(新日本理化)
- (9) ポリエステルアジペート(アデカ・アーガス)

[0022]

※ ※【表2】

|   |          |                |       |       | 実     | ħ     | ŧ     | 例     |       |       |
|---|----------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |          |                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|   |          | 0 E            | 540   | 1010  | 2380  | 1350  | 3440  | 6210  | 9230  | 10650 |
|   | 経        | 1日             | 550   | 890   | 2170  | 1260  | 3140  | 4980  | 8340  | 11340 |
| 粘 |          | 3 ⊟            | 590   | 850   | 1720  | 990   | 4580  | 4770  | 7600  | 12000 |
|   |          | 6 ⊟            | 600   | 860   | 1900  | 1200  | 4070  | 5040  | 8090  | 9390  |
|   | В        | 10⊟            | 610   | 840   | 1450  | 1160  | 2860  | 3610  | 6980  | 9490  |
| 度 |          | 16⊟            | 620   | 900   | 1320  | 1230  | 2570  | 2920  | 7.190 | 9470  |
|   | A.       | J              | 1. 15 | 0. 89 | 0. 55 | 0. 91 | 0. 75 | 0. 47 | 0. 78 | 0. 89 |
|   |          | 長強度<br>f/cm²)  | 23    | 40    | 33    | 42    | ı     | _     |       | 1     |
| 物 | 伸で<br>(% | <b>F率</b><br>) | 297   | 282   | 353   | 395   | 1     | _     | -     | -     |
| 性 | 硬(シ      | 度<br>ョアーA)     | 22    | 26    | 27    | 33    | -     | -     | -     | -     |
|   | ブリ       | ) — K          | 無     | 無     | 無     | 無     | 有     | 有     | 有     | 有     |

[0023]

【表3】

#### 表 3

|             |     |     | 実   |     | 施   | <b>6</b> 71 |     |     |     | 比較例 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|-----|-----|
|             | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14          | 15  | 16  | 17  | 1   |
| F-301       | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100         | 100 | 100 | 100 | 100 |
| レオフォス#65    | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100         | 100 | 100 | 100 | 125 |
| AMP-60G (1) | 25  |     |     |     |     |             |     |     |     |     |
| 4G (2)      |     | 25  |     |     |     |             |     |     |     |     |
| 9G (3)      |     |     | 25  |     |     |             |     |     |     |     |
| 14G (4)     |     |     |     | 25  |     |             |     |     |     |     |
| HD (8)      |     |     |     |     | 25  |             |     |     |     |     |
| NPG (8)     |     |     |     |     |     | 25          |     |     |     |     |
| BPE-200 (7) |     |     |     |     |     |             | 25  |     |     |     |
| BPE-500 (8) |     |     |     |     |     |             |     | 25  |     |     |
| TMPT-K (B)  |     |     |     |     |     |             |     |     | 25  |     |

- (注)(1)フェノキシポリエヂレングリコールアクリレート(エチ
- (2) ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレング リコールのユニット数=4)

- (3) ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレング リコールのユニット数=9)
- (4) ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレング リコールのユニット数=14)
- (5) 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート
- (6) ネオペンチルグリコールジメタクリレート
- (7) 2.2-ビス [4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェ ニル) プロパン
- (8) 2.2 EZ (4 (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル) プロパン(エトキシのユニット数=10)
- (9) トリメチロールプロパントリメタクリレート \*:上記、アクリルモノマーは全て新中村化学(製)

[0024]

age of the second as

【表4】

12

| _  |          | ·               |      |       |       |       |       |              |       |      |       |      |
|----|----------|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|------|-------|------|
|    |          |                 |      |       |       | 実     | 挽     |              | 例     |      |       | 比較例  |
|    |          |                 | 9    | 10    | 11    | 12    | 13    | 14           | 15    | 16   | 17    | 1    |
|    |          | 0 🖪             | 760  | 610   | 800   | 1320  | 520   | 7 <b>0</b> 0 | 3210  | 2090 | 1820  | 2300 |
|    | 経        | 2 ⊟             | 780  | 630   | 900   | 1350  | 550   | 620          | 2860  | 2370 | 1600  | 2100 |
| 粘  |          | 3 ⊟             | 800  | 640   | 820   | 1220  | 570   | 630          | 2740  | 2320 | 1530  | 1700 |
|    |          | 6 ⊟             | 860  | 720   | 970   | 1420  | 610   | 620          | 2680  | 2290 | 1470  | 1880 |
|    | 日        | 7 ⊟             | 780  | 630   | 870   | 1230  | 500   | - 600        | 2260  | 1960 | 1400  | 1420 |
| 度  |          | 148             | 880  | 750   | 1030  | 1450  | 980   | 820          | 2460  | 2200 | 1680  | 1300 |
|    | Α.       | I               | 1.16 | 1. 23 | 1. 29 | 1. 10 | 1. 88 | 1. 17        | 0. 77 | 1.05 | 0. 92 | 0.57 |
|    |          | 長強度<br>:f/cm²)  | 52   | 140   | 86    | 80    | 130   | 141          | 101   | 72   | 147   | 33   |
| 物  | 伸で<br>(% | <b>ブ</b> 略<br>) | 357  | 277   | 291   | 308   | 235   | 212          | 253   | 331  | 214   | 353  |
| 性  | (シ       | 度·····<br>ョアーA) | 44   | 77    | 56    | 54    | 80    | . 88         | 70    | 50   | 87    | 27   |
| 1. | ブ        | リード             | 無    | 無     | 無     | 無     | 無     | 無            | 無     | 無    | 無     | 無    |

[0025]

\* \*【表5】 \* 5

|   | _       |               | 3      | E ME  | 例     |       | 比較    | 例     |
|---|---------|---------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |         |               | 18     | 19    | 20    | 21    | 2     | 3     |
| 配 | F-3     | 01            | 100    | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| · | レオ      | フォス#65        | 112. 5 | 100   | 87. 5 | . 75  |       | 125   |
| 合 | TMP     | T-K           | 12.5   | 25    | 37. 5 | 50    | 125   |       |
|   |         | 0 El          | 1780   | 1220  | 1340  | 1220  | 2970  | 2650  |
|   | 経       | 1日            | 1670   | 1160  | 1320  | 1210  | 3200  | 2580  |
| 粘 |         | 2日            | 1440   | 1140  | 1270  | 1150  | 3280  | 2410  |
|   |         | 5日            | 1290   | 1140  | 1080  | 1180  | 2550  | 1770  |
|   | 日       | 9 월           | 1290   | 1110  | 1220  | 1150  | 3270  | 1710  |
| 度 |         | 15日           | 1260   | 1120  | 1310  | 1240  | 2600  | 1620  |
|   | A.      | I             | 0. 71  | 0. 92 | 0. 98 | 1. 02 | 0. 88 | 0. 61 |
|   |         | 長強度<br>f/cm²) | 100    | 142   | 153   | *     | *     | 33    |
| 物 | 伸び率 (%) |               | 293    | 210   | 100   | *     | *     | 353   |
| 性 |         | 度(ショア<br>A~D) | 57(A)  | 84(A) | 56(D) | 68(D) | 84(D) | 27(A) |
|   | ブリ      | リード           | 無      | 無     | 無     | 無     | 無     | 無     |

\*:シートが硬く試片の作成が出来ず。

[0026]

【表6】

表 6 (配合剤数値単位:重量部)

|   |              | 実施例 |     | 比   | 較   | 例   |     |
|---|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|   |              | 22  | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|   | F-301        | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 配 | レオフォス #65    | 90  | 100 | 90  | 90  | 90  | 90  |
|   | TNPT-K       | 10  |     |     |     |     |     |
|   | BYK-4013 (1) |     |     | 10  |     |     |     |
|   | . M (1)      |     |     |     | 10  |     |     |
| 合 | パンソルブH (3)   |     |     |     |     | 10  |     |
|   | アルケン56N (4)  |     |     |     |     |     | 10  |

|   | 粘度(0日)    | 3980 | 4920 | 720         | 1070        | 4910  | 3770 |
|---|-----------|------|------|-------------|-------------|-------|------|
| 物 | 硬度(ショアーA) | 87   | 64   | 64          | 72          | 73    | 61   |
|   | プリード・・・・  | - 無  | · 無  | 無.·         | 有           | ・有・、・ | ·無·· |
| 性 | フィルム状態    |      |      | ブリスタ<br>一発生 | ブリスタ<br>一発生 |       |      |

#### (注)(1)脂肪族炭化水素系化合物(ビックケミー・ジャパン)

- (2) n-パラフィン(日石化学)
- (3) 芳香族炭化水素系化合物(三菱化学)
- (4) 芳香族炭化水素系化合物(日石化学)

### 【0027】実施例および比較例の考察

表1および表2から本発明で使用する可塑剤としていかなるものでも使用可能であるが、燐酸エステル系特にトリアリールホスフェート系の可塑剤が好ましいことが理解できる。表3および表4はアクリル系モノマーを使用しない場合(比較例1)は、製品硬度が低く、これに対してアクリル系モノマーを添加するとショアー硬度が1.8倍以上になることを示している。また、表5の結果はアクリル系モノマー未添加(比較例3)の製品は硬度および引張強度が低く、一方アクリル系モノマーの添加量が増すとこれらの値が向上し、経日粘度も安定であることを示している。さらに表6からトリアリールホス

フェート系可塑剤の一部を希釈剤で置換すると製品のブリードおよびブリスターが観察されたり、製品の硬度の向上も期待できないことがわかる。

#### [0028]

【発明の効果】本発明のアクリル系プラスチゾル組成物は任意の製品硬度が得られるから、従来塩化ビニル樹脂 30 系プラスチゾルからのみ製造できなかった各種工業用部品や家庭用製品がアクリル系樹脂で製造可能になり、しかもアクリル系樹脂の特性である耐候耐光性、耐熱安定性、良好な透明性を生かすことにより、より広い分野での用途が期待できる。